

(72) Bouchard, Patrick, CA

(72) Guerin, Paul-Emile, CA

(72) St-Amant, Guy, CA

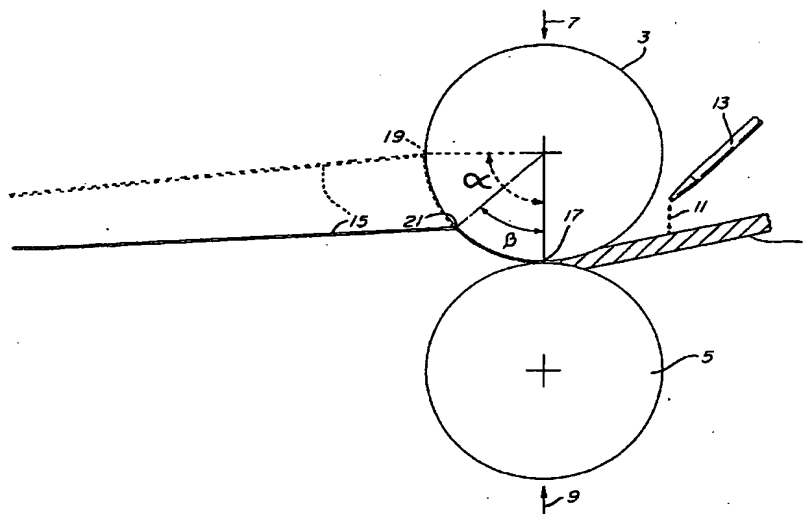
(72) Laroche, Guy, CA

(73) Hydro Quebec, CA

(51) Int.Cl.⁶ B21B 1/40

(54) **PROCEDE DE LAMINAGE DE FILM DE LITHIUM MINCE PAR
DECOLLEMENT CONTROLE**

(54) **THIN FILM LITHIUM ROLLING METHOD WITH
CONTROLLED SEPARATION**



(57) On produit un film de lithium susceptible notamment de constituer l'anode d'un accumulateur à électrolyte polymère en effectuant le laminage d'un feuillard de lithium entre deux rouleaux de travail. A la sortie, le film reste accolé sur l'un des rouleaux jusqu'à un point donné de la circonférence de ce dernier formant un angle d'environ 90° avec le point de rencontre entre les deux rouleaux. On exerce ensuite une tension suffisante mais en tout cas inférieure à la limite élastique du lithium, en enroulant le film pour le décoller de la surface du rouleau et habituellement pour que le point donné se déplace en une position intermédiaire entre 90° et le point de rencontre, par exemple environ 45°. Le produit obtenu peut aussi servir à chaque fois qu'on a besoin d'un film de lithium d'une épaisseur notamment entre 10 et 100 .mu.m.

(57) Production of a lithium film suitable for use as the anode of a polymer electrolyte storage cell by rolling a strip of lithium between two forming rollers. At the outlet, the film adheres to one of the rollers up to a given point on the circumference of that roller forming an angle of approximately 90° with the point of contact between the two rollers. A level of tension is then applied that is sufficient but in any case lower than the elastic limit of lithium, rolling the film to remove it from the surface of the roller and normally so that the given point moves to an intermediate position between 90° and the point of contact, for example, approximately 45°. The product obtained can also be used anywhere a lithium film of a thickness between 10 and 100 .mu.m. is required.



2099524

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

On produit un film de lithium susceptible notamment de constituer l'anode d'un accumulateur à électrolyte polymère en effectuant le laminage d'un feuillard de lithium entre deux rouleaux de travail. À la sortie, le film reste accolé sur l'un des rouleaux jusqu'à un point donné de la circonférence de ce dernier formant un angle d'environ 90° avec le point de rencontre entre les deux rouleaux. On exerce ensuite une tension suffisante mais en tout cas inférieure à la limite élastique du lithium, en enroulant le film pour le décoller de la surface du rouleau et habituellement pour que le point donné se déplace en une position intermédiaire entre 90° et le point de rencontre, par exemple environ 45° . Le produit obtenu peut aussi servir à chaque fois qu'on a besoin d'un film de lithium d'une épaisseur notamment entre 10 et 100 μm .

BEST AVAILABLE COPY



Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Procédé de laminage destiné à l'obtention de films minces de lithium, à partir d'un feuillard de lithium selon lequel on fait passer le feuillard entre des rouleaux de travail avec un lubrifiant de laminage pour laminer le feuillard en film mince, et on enroule ensuite ledit film mince sur un enrouleur, caractérisé en ce que l'on utilise des rouleaux de travail ayant des surfaces de laminage en matériau auquel le lithium n'adhère pas, on utilise un lubrifiant de laminage compatible avec le lithium, et agit en sorte que le film mince, à la sortie des rouleaux de travail, reste accolé sur la surface d'un des rouleaux, jusqu'en un point donné sur la circonférence de ce dernier au-delà du point de rencontre entre les deux rouleaux de façon à ce que l'angle formé entre ledit point de rencontre, ledit point donné et le centre du rouleau ne dépasse pas environ 90°, et l'on enroule le film mince obtenu à la sortie des rouleaux avec une tension suffisante mais en tout cas inférieure à la limite élastique du film de lithium pour l'arracher dudit rouleau audit point donné, et obtenir ainsi un film d'excellente planéité.

2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel le feuillard est enroulé sur un dérouleur, et on déroule ensuite le feuillard de lithium enroulé sur le dérouleur.

2099524

L'invention concerne un procédé et une installation de laminage de film de lithium par décollement contrôlé. Plus précisément, l'invention concerne un procédé et une installation destinés à l'obtention de films minces de lithium caractérisés en ce qu'à la sortie du laminoir à la suite d'une seule passe, le film laminé à partir d'un feuillard de lithium, reste accolé sur la surface d'un des rouleaux de travail jusqu'en un point donné sur une partie de la circonférence de ce rouleau au-delà du point de rencontre entre les deux rouleaux, d'où on l'enroule sous une tension juste suffisante mais en tout cas inférieure à une tension correspondant à la limite élastique, pour le décoller de la surface du rouleau, obtenir du film de lithium extra mince et contribuer à la mise en forme du film. Le film de lithium obtenu de cette façon peut être utilisé tel quel dans un générateur électrochimique.

Dans le cadre d'un programme de développement d'accumulateurs au lithium, il faut pouvoir avoir recours à un procédé de fabrication d'électrodes de lithium mince en films continus. Les films de lithium, disponibles commercialement, ne répondent pas aux normes de qualité, de longueur et de largeur, et surtout de minceur exigées pour l'assemblage d'une pile au lithium à électrolyte polymère. Étant donné que le lithium mince a une très faible cohésion mécanique, on ne peut pas lui appliquer suffisamment de tension pour garder sa forme régulière, tel que le font les procédés de laminage conventionnels avec des métaux plus résistants.

Les procédés de laminage traditionnels, pour des métaux tels que l'acier ou l'aluminium, utilisent la force de cohésion de ceux-ci pour obtenir la planéité et l'épaisseur désirées. L'épaisseur est surtout obtenue par la pression

2099524

exercée entre les rouleaux de travail, par la tension de retenue appliquée au métal à l'entrée du laminoir et par la vitesse de déroulement tandis que la mise en forme est essentiellement obtenue par le profil des rouleaux qui sont galbés mécaniquement et thermiquement, ainsi qu'à l'aide de la tension appliquée sur le métal à la sortie du laminoir. Pour les initiés à la manipulation du Li° , il est évident que l'on ne peut faire subir au Li° de telles contraintes physiques. Pour atteindre l'épaisseur voulue, on peut utiliser la pression des rouleaux et la vitesse. Mais, à cause de sa très faible cohésion mécanique, le Li° ne peut supporter qu'une minime tension de retenue à l'entrée du laminoir.

Il existe donc un besoin de mise en forme du film de Li° , les procédés de laminage traditionnels ne permettant pas de former un film de lithium ultra mince. En effet, on ne peut pas appliquer de fortes tensions au lithium, à la sortie du laminoir, étant donné sa faible limite élastique (579,13 KPa).

Un relevé de l'état de la technique, d'autre part, enseigne qu'il n'existe pas de méthode pratique de formation de films ultra minces de lithium.

Ainsi, le brevet U.S. 3.721.113, inventeur Hovsepian et daté du 20 mars 1973, décrit le laminage d'un film de lithium entre des rouleaux de travail dont la surface est en matériau polymère et la tension de surface ne dépasse pas 46 dynes par centimètre à 20°C.

Le brevet U.S. 4.502.903, inventeur Bruder, émis le 5 mars 1985, décrit une méthode de fabrication d'un laminé de lithium sur un plastique conducteur par contact direct entre une surface de lithium avec un feuillard de matériau plastique conducteur.

2099524

Le brevet U.S. 5.102.475, inventeurs Raynaud et coll., décrit le laminage d'un alliage de magnésium et de lithium entre des rouleaux de travail durs jusqu'à une épaisseur de 10 à 200 μm . Pour contourner le problème de l'adhésion du lithium pur sur les rouleaux, on a recours à un alliage de lithium et de magnésium.

Le document européen O 146 246 publié le 26 avril 1986, inventeurs Barry et coll., décrit une électrode protégée par un matériau imperméable aux fluides et non poreux.

Il existe donc un certain nombre de brevets tels que décrits ci-dessus mais on ne retrouve tout de même pas de lithium mince disponible commercialement en-dessous de 40 μ et en largeur et longueur appréciables tel que requis pour un accumulateur à électrolyte polymère, par exemple sous forme de rouleaux de 30 mètres de longueur par 15 centimètres de largeur et 22 microns d'épaisseur.

On voit donc que l'art antérieur ne permet pas de recourir à un procédé permettant d'obtenir en continu des films ultra minces de lithium, par laminage, surtout en une seule passe, et au surplus n'offre pas un mode de contrôle de la planéité du lithium produit.

L'invention a pour objet de pallier aux contraintes de l'art antérieur par la mise au point d'une méthode de mise en forme d'un film de lithium à la sortie des rouleaux de travail.

L'invention a aussi pour objet l'obtention en continu par laminage, de films ultra minces de lithium destinés à constituer l'anode d'une batterie à électrolyte polymère.

L'invention concerne un procédé destiné à l'obtention de films minces de lithium, à partir d'un feuillard de lithium de préférence enroulé sur un dérouleur, selon lequel de préférence on déroule le

2099524

feuillard de lithium enroulé sur le dérouleur, on le fait passer entre des rouleaux de travail avec un lubrifiant de laminage pour laminier le feuillard en film mince, et on enroule ensuite le film mince sur un enrouleur. Le procédé est caractérisé en ce que l'on effectue le laminage de préférence en une seule passe, l'on utilise des rouleaux de travail ayant des surfaces de laminage en matériau auquel le lithium n'adhère pas, on utilise un lubrifiant de laminage compatible avec le lithium, volatile ou non volatile, et dans ce dernier cas il doit être compatible avec le fonctionnement d'un générateur s'il doit demeurer sur le lithium, on fait en sorte, par le choix du lubrifiant, que le film mince, à la sortie des rouleaux de travail, reste accolé sur la surface d'un des rouleaux, jusqu'en un point donné sur la circonférence de ce dernier au-delà du point de rencontre entre les deux rouleaux de façon à ce que l'angle formé entre le point de rencontre, le point donné et le centre du rouleau ne dépasse pas environ 90° , et l'on enroule le film mince obtenu à la sortie des rouleaux avec une suffisante tension mais en tout cas inférieure à la limite élastique du film de lithium pour l'arracher du rouleau au point donné, et obtenir ainsi un film d'excellente planéité.

Le terme compatible avec le lithium utilisé dans le présent mémoire descriptif et dans les revendications signifie l'absence de réaction chimique avec le lithium ou encore une réaction chimique limitée conduisant à la formation d'un film de passivation qui ne nuit pas aux échanges électrochimiques, à l'interface lithium/électrolyte d'un générateur.

On utilise de préférence un feuillard obtenu par extrusion entre 75 et 1000 μ . Le feuillard peut même être obtenu par extrusion juste avant le laminage.

2099524

Selon une réalisation préférée de l'invention, l'épaisseur du feuillard de lithium de préférence obtenu par extrusion, se situe entre environ 150 et 500 μ , de préférence environ 200 à 300 μ , et plus spécialement 250 μ .

Il est préférable que le déroulement du feuillard de lithium s'effectue sous une tension apte à amener le feuillard sous forme de film. De préférence on lamine le feuillard en une seule passe de façon à obtenir un film mince de lithium dont l'épaisseur se situe entre environ 5 μ m et environ 100 μ m, de préférence entre environ 20 μ m et environ 30 μ m.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, au départ de l'opération de laminage, on amorce l'enroulement du film mince avec une tension qui permet de faire décoller le film de la surface du rouleau lorsque le point donné mentionné ci-dessus forme un angle d'environ 90° avec le point de rencontre et le centre du rouleau. On augmente ensuite la tension pour que ce point donné se déplace en une position intermédiaire, notamment formant un angle d'environ 45°, entre 90° et le point de rencontre. Cet aspect du procédé est important pour atteindre des vitesses de laminage appréciables (plus de 20 à 50 m/min.), car il permet un contrôle et une optimisation des paramètres du laminage, notamment l'ouverture des rouleaux, la formulation de l'additif lubrifiant, l'ajustement de la vitesse, par le jeu de l'angle de pelage.

Selon une réalisation préférée de l'invention, l'on déverse un lubrifiant de laminage sur le feuillard à l'entrée des deux rouleaux de travail, le lubrifiant de laminage étant de préférence constitué par un liquide organique volatil de préférence un liquide aromatique, par exemple le toluène, de façon à ne pas laisser de

2099524

résidu sur le film, et utilisé en quantité suffisante pour exercer une adhésion contrôlée du film sur le rouleau de travail en question. De préférence, le lubrifiant de laminage est du toluène.

Le liquide volatile peut aussi être additionné d'un additif facilitant le laminage. Dans ce cas, le liquide est de préférence un mélange d'hexanes et de toluène et l'additif est choisi pour sa compatibilité avec le lithium et de façon à ne pas nuire au fonctionnement électrochimique du générateur, auquel cas l'additif peu volatile peut être laissé à la surface de l'anode du générateur. Par exemple cet additif est un distéarate de polyoxyéthylène dont le segment polyéthylène varie entre 200 et 5000. On pourra par exemple se référer à la demande de brevet canadien déposé ce jour et portant sur de tels additifs. Le lubrifiant de laminage que l'on préfère utiliser en est un qui est compatible électrochimiquement avec le lithium et les autres éléments constitutifs d'un accumulateur à électrolyte polymère.

D'habitude, on utilise des rouleaux dont le profil de surface est inférieur à 1 μm .

De préférence, l'opération de laminage s'effectue dans l'air renfermant au plus 1% d'humidité relative.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, le passage du feuillard dans le laminoir comportant au moins deux rouleaux de travail réduit l'épaisseur du feuillard de 90% environ. De préférence, l'on fait sortir le film mince du laminoir à une vitesse qui peut aller jusqu'à 50 m/min., de préférence à une vitesse allant jusqu'à 20 m/min., en utilisant le jeu de l'angle de pelage pour optimiser les paramètres du laminage, c'est-à-dire la vitesse, la formulation du lubrifiant et l'ouverture des rouleaux.

2099524

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, les rouleaux de laminage sont en polyacétal.

Le lubrifiant de laminage que l'on préfère utiliser en est un qui est soit volatile, soit compatible électrochimiquement avec le lithium et les autres éléments constitutifs d'un accumulateur à électrolyte polymère auquel cas un résidu de lubrifiant peut être laissé en surface du lithium. On pourra par exemple se référer à la demande de brevet canadien déposée ce jour et portant sur de tels additifs.

L'invention va être mieux comprise par les dessins annexés donnés à titre purement illustratifs mais sans caractère limitatif, dans lesquels

- la figure unique est un schéma représentatif d'une opération de laminage selon la présente invention.

On verra qu'un feuillard de lithium 1 d'une épaisseur d'environ 250 micromètres fixé sur un dérouleur (non illustré) est passé entre deux rouleaux de travail 3 et 5 en polyacétal. On applique une pression suffisante aux deux rouleaux dans les sens indiqués par les flèches 7 et 9 pour réduire l'épaisseur du feuillard d'environ 90%. À l'entrée du feuillard 1 entre les rouleaux de laminage, on déverse un lubrifiant de laminage 11, notamment du toluène à partir d'un bec verseur 13.

À la sortie des deux rouleaux de laminage, le feuillard de lithium s'est transformé en un film 15 dont l'épaisseur se situe à environ 25 micromètres. D'autre part, on s'apercevra que le film 15 reste accolé à la surface du rouleau 3 depuis le point de rencontre 17 entre les deux rouleaux 3 et 5 jusqu'en un point donné limite 19 sur la circonférence du rouleau 3 formant un angle α d'environ 90° avec le point de rencontre 17.

2099524

On enroule ensuite le film 15 sur un enrouleur (non illustré) avec suffisamment de tension, déterminée empiriquement pour d'une part faire décoller le film 15 du point 19 et le ramener graduellement au point 21 d'où l'opération se poursuivra sans autre changement.

Normalement, au point 21, l'angle formé β sera d'environ 45° étant entendu que cet angle pourra varier selon les circonstances et les propriétés désirées du film de lithium 15.

L'invention est aussi illustrée par les exemples de réalisation qui suivent donnés encore une fois sans caractère limitatif.

Exemple 1

Un feuillard de lithium 1 extrudé de 250 micromètres d'épaisseur et de 57 mm de largeur est utilisé comme matériel de départ. Celui-ci est fixé au dérouleur, passé entre les rouleaux de laminage 3 et 5 et fixé à l'enrouleur. Une pression suffisante pour amincir le film est appliquée sur les rouleaux de laminage. Ces rouleaux sont en polyacétal et ont un diamètre de 20 mm. Du toluène 11 est ajouté goutte à goutte, sur le feuillard, à l'entrée du laminoir, à un débit de 8 ml/min. Le toluène est préalablement déshydraté sur tamis moléculaire afin d'obtenir une concentration d'eau inférieure à 10 ppm. Au départ, l'angle initial sur le rouleau 3 est de 90° . Une fois la planéité ajustée on ramène l'angle à 45° en augmentant la tension. On laisse adhérer le film de lithium à cet angle sur le rouleau de travail afin de contrôler parfaitement la tension appliquée sur celui-ci. La vitesse est en même temps graduellement portée à un maximum de 5 m/min. La pression exercée sur les rouleaux est ajustée de façon à obtenir en une seule passe un film de lithium de 25 micromètres d'épaisseur homogène à $\pm 2 \mu\text{m}$, et

2099524

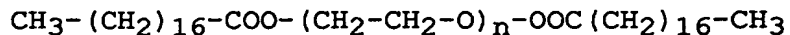
de quelques dizaines de mètres de longueur. On voit donc qu'on peut fonctionner en continu sans rejet.

En variante, pendant l'opération, le toluène est remplacé soudainement par de l'hexanes à un même débit. L'épaisseur augmente brusquement à 90 micromètres. La planéité du film devient extrêmement mauvaise ce qui nous oblige à diminuer la pression exercée sur les rouleaux de travail. Le film ainsi obtenu n'est plus assez mince et de bonne planéité pour contrôler son décollement sur un des rouleaux de travail. Quand on parle de planéité, on désigne la forme plane du film par opposition à son profil ou son épaisseur.

On voit donc que l'hexanes tel qu'employé dans l'art antérieur n'a pas les qualités lubrifiantes nécessaires pour être utilisé seul dans ce procédé afin de produire un film continu de lithium mince en une seule passe.

Exemple 2

Un feuillard continu de lithium extrudé de 250 micromètres d'épaisseur et de 143 mm de largeur est aminci à l'aide du procédé de laminage en question. Le film est installé sur l'appareil entre les rouleaux de travail. La pression sur les rouleaux est augmentée afin d'amincir le film d'environ 90%. Un lubrifiant est ajouté sur le film de lithium à un débit de 6 ml/min. Ce lubrifiant est composé d'un mélange de solvants auquel on ajoute un additif de laminage, soit de l'hexanes et du toluène secs dans un rapport 9:1 et 0,2% p/p POE 200 distéarate de formule



où n est choisi de sorte que le segment polyéther possède une masse moléculaire de 200.

Cet additif permet de porter la vitesse de laminage à 20 m/min. et d'obtenir un film de lithium mince d'excellente qualité, compatible

2099524

électrochimiquement lorsque utilisé dans un générateur à électrolyte polymère. Par le même procédé on a pu obtenir des films continus de plus de 300 mètres de longueur.

Exemple 3

Cet exemple démontre le laminage en continu et en une seule passe d'un film de lithium de moins de 30 micromètres (μ). Le dispositif utilisé est celui décrit à la Figure 1 et le laminage est effectué dans une atmosphère anhydre contenant moins de 1% d'humidité relative. Les rouleaux sont constitués de polyacétal et ont un diamètre de 20 mm; le lithium de départ est constitué d'un feuillard extrudé de 250 micromètres (μ) d'épaisseur. Les solvants et au besoin un additif sont préalablement déshydratés sur tamis moléculaire afin d'obtenir une concentration d'eau inférieure à 10 ppm.

Dans un premier temps, on tente de laminier en continu un feuillard de lithium de 57 mm de largeur et de l'amincir en une seule passe à 25 μ . Lorsqu'aucun liquide lubrifiant n'est utilisé lors du laminage, le lithium colle immédiatement sur les rouleaux et le procédé ne fonctionne pas; avec l'ajout d'hexane, la lamination est impossible à réussir à moins de réduire considérablement le taux d'amincissement du feuillard. Au mieux nous avons pu obtenir un film de lithium de 90 μ en une seule passe dont la planéité est extrêmement mauvaise. Donc, l'hexane, tel qu'employé dans l'art antérieur, n'a pas les qualités lubrifiants suffisantes pour être utilisé seul dans un procédé continu à une seule passe pour obtenir un lithium de moins de 25 μ .

Lorsque le laminage est effectué avec un liquide lubrifiant constitué de toluène, ajouté au rythme de 8 ml/min. sur un feuillard extrudé de 57 mm de largeur, le laminage en continu de lithium à 25 μ devient possible et une vitesse maximale de 5 m/min.

est obtenue en laissant adhérer le film laminé au rouleau supérieur à un angle de 45° par rapport au point donné, le point de rencontre et le centre du rouleau, tel qu'illustré à la Figure 1. Cette opération permet de contrôler parfaitement la tension appliquée sur le film libre et donne un lithium de planéité excellente. Des longueurs de quelques dizaines de mètres peuvent ainsi être obtenues en continu. Le passage rapide en cours d'opération du toluène à l'hexane, fait remonter instantanément l'épaisseur du lithium à environ 90μ et on retrouve un lithium de très mauvaise planéité.

L'intérêt d'ajouter des additifs de laminage dans cette invention est démontré en utilisant un lithium extrudé de 250μ de 143 mm de largeur. Le dispositif des essais précédents est utilisé avec une solution d'hexane et de toluène dans un rapport 9:1 contenant un POE distéarate 200 (mol. wt.) à la concentration de 0,2% p/p. Un excès de solution lubrifiante est ajouté sur le feuillard de lithium extrudé au taux de 6 ml/min . Dans ces conditions un film de lithium de 22μ d'excellente planéité est obtenu en une seule passe à une vitesse de laminage de plus de 20 m/min . Ce procédé encore non-optimal permet en outre de produire des rouleaux de films laminés de plus de 300 mètres de long dont l'épaisseur est constante à plus ou moins 2μ . Les productions successives sont très reproductibles d'un essai à l'autre et les taux de pertes ou interruptions du procédé sont négligeables; des productions plus importantes sont ainsi possibles à partir de rouleaux lithium extrudés plus longs ou à partir d'une alimentation du laminoir directement à partir d'une extrudeuse.

2099524

Exemple 4

Le lithium de 22 μ produit en utilisant l'additif de l'exemple 3 est utilisé comme anode d'un générateur au lithium fonctionnant à 60°C. L'aspect visuel du lithium est excellent, lithium brillant sans aucune coloration, et le profil de surface obtenu au Dektak® (modèle 3030 de la compagnie VEECO, U.S.A.) fluctue en-deça de 3 μ . Pour cet essai de laboratoire, le feuillard de lithium est légèrement appliqué sous pression à un feuillard de nickel mince pour assurer la collection du courant. L'électrolyte utilisé est constitué d'un électrolyte polymère constitué d'un copolymère de l'oxyde d'éthylène et de méthylglycidyl éther et d'un sel de lithium, le $(CF_3SO_2)_2NLi$ dans un rapport oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. La cathode composite est constituée d'oxyde de vanadium et de noir de carbone dispersée dans de l'électrolyte polymère et possède une capacité de 5 C/cm². La surface active de la pile ainsi constituée est de 3,9 cm². L'impédance initiale de cette pile à 60°C est de 15 Ω , c'est-à-dire équivalent ou inférieure aux meilleurs lithium obtenus commercialement. Les propriétés de cyclage de cette pile utilisant le lithium de l'exemple 3 sont excellentes après 100 cycles et le taux d'utilisation de la pile demeure au moins équivalent aux piles semblables réalisées avec du lithium commercial, soit environ 90% de la valeur initiale stabilisée après 10 cycles. Cet exemple confirme que la présence du distéarate de POE non-volatile laissé à la surface du lithium ne nuit pas au bon fonctionnement du générateur. Ce résultat s'explique par la conductivité électrolytique engendré par la présence du segment POE solvatant de l'additif et par la compatibilité chimique de ce dernier avec le lithium. Dans un essai indépendant, la conductivité électrolytique de cet additif, lorsque la teneur en

2099524

sel $(CF_3SO_2)_2NLi$ est de 30/l, est d'environ 1×10^{-5} S.cm.

Exemple 5

Dans cet exemple nous avons évalué à la température de 25°C l'impédance de piles symétriques Li° /électrolyte polymère/ Li° réalisées à partir de lithium laminé sans additif puis recouverts d'un excès de divers matériaux lubrifiants possibles.

La quantité de lubrifiant utilisé par unité de surface de lithium est de 0,03 mg/cm². Cette valeur correspond à un excès de lubrifiant par rapport à ce qui est nécessaire pour la lamination selon l'exemple 3, mais le but visé est d'amplifier et d'accélérer l'effet électrochimique des divers additifs. Les valeurs d'impédances sont données pour des piles dont la surface active est de 3,9 cm². L'électrolyte de l'exemple 4 est également utilisé pour la réalisation des piles qui sont assemblées par pressage à chaud sous vide.

Pour les divers matériaux utilisés, les résultats sont les suivants:

	Impédance
1) Le distéarate de POE 200 (mol. Wt.)	113 Ω
2) Le distéarate de POE 600 (mol. Wt.)	133 Ω
3) L'acide stéarique pure	840 Ω
4) Le POE pur de masse molaire 500	139 Ω

Les valeurs observées confirment l'influence du segment POE sur la conductivité électrolytique des additifs et permettent de conclure que l'acide stéarique souvent utilisé comme lubrifiant de laminage de métaux conventionnels est incompatible avec le lithium en vue d'un usage dans un générateur électrochimique.

Exemple 6

Dans cet exemple on compare l'effet de divers additifs de laminage connus pour leurs propriétés

lubrifiantes sur l'efficacité du laminage en une passe de lithium de 250 μ à environ 30 μ .

Pour effectuer ces comparaisons, on amorce la lamination dans des conditions semblables à celles de l'exemple 3 en utilisant l'additif de distéarate de POE 200. Lorsque le laminage est en cours, on change la composition de la solution en remplaçant le distéarate de POE par les autres additifs. L'effet de l'addition s'observe immédiatement en suivant l'épaisseur du film de lithium laminé, sa planéité et son apparence visuelle. Lorsque la solution contenant le distéarate est remplacée par une solution de stéarate d'éthyle de concentration 0,15% p/p, l'épaisseur du lithium monte brusquement de 40 à 90 μ et avec perte de planéité du lithium laminé.

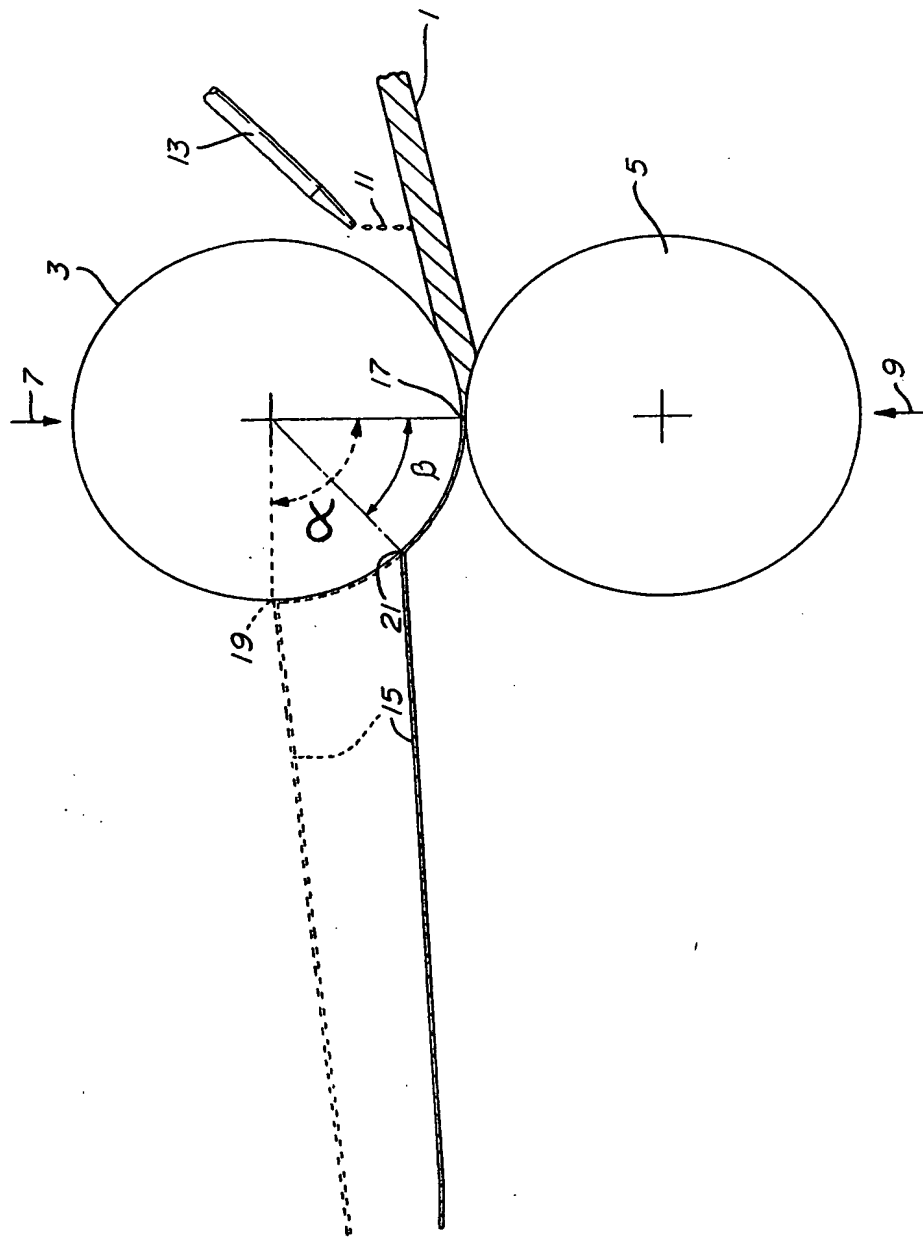
Lorsque l'on passe à une solution de laminage à base du lubrifiant de laminage EPAL® 1012 (alcool linéaire en C₁₀) de la compagnie américaine Ethyl Corporation on constate que l'épaisseur du lithium laminé monte progressivement au-delà de 65 μ et le lithium produit devient collant sur le centre des rouleaux alors que les côtés deviennent irréguliers (ondulations).

Lorsque l'on passe à une solution de laminage à base de POE 5000 dans le toluène, on observe une remontée rapide de l'épaisseur du lithium laminé à 90 μ avec perte de planéité.

Ces essais illustrent l'importance des formulations à base de stéarates qui agissent comme lubrifiants et comportent des fonctions solvatantes, notamment à base de POE. Ces formulations privilégiées mais non-limitatives sont également supérieures à des additifs à base de POE pur en terme de procédé de laminage même si les propriétés de conducteurs électrolytiques sont dans ce cas adéquates comme illustré dans l'exemple 5.

A

2099524



PATENT AGENTS

Renault

BEST AVAILABLE COPY